

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
LABORATOIRE DE CHIMIE
ORGANIQUE ET PHARMACEUTIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES
PROFESSEUR :
M. E. CHERBULIEZ

RECHERCHES SUR LES MONOESTERS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE POUR
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

CLAUDE GANDILLON

DE

GENÈVE (SUISSE)

THÈSE N° 1225

GENÈVE

IMPRIMERIE DU JOURNAL DE GENÈVE

1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
LABORATOIRE DE CHIMIE
ORGANIQUE ET PHARMACEUTIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES
PROFESSEUR :
M. E. CHERBULIEZ

RECHERCHES SUR LES MONOESTERS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE POUR
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

CLAUDE GANDILLON

DE

GENÈVE (SUISSE)



THÈSE N° 1225

GENÈVE

IMPRIMERIE DU JOURNAL DE GENÈVE

1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
FACULTÉ DES SCIENCES

*La Faculté des sciences, sur le préavis de M.
le professeur E. Cherbuliez, autorise l'impression de la
thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui
y sont énoncées.*

Genève, le 14 juillet 1954.

Le Doyen :
Prof. Paul-E. WENGER.

Thèse N° 1225.

*A MES CHERS PARENTS
A MA CHÈRE FEMME*

Ce travail a été effectué au cours des années 1953-54, sous la direction de M. le professeur E. Cherbuliez, au Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève.

J'exprime ici toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur E. Cherbuliez pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude des monoesters de l'acide phosphorique, nous avons principalement étudié l'hydrolyse et l'alcoolyse de ces esters.

La première partie de nos travaux nous a été suggérée par des expériences inédites effectuée par le professeur Cherbuliez et ses collaborateurs sur l'alcoolyse d'un acide polyphosphorique en milieu aquo-alcoolique pauvre en alcool. L'alcoolyse s'est révélée comme pratiquement nulle dans ces conditions. Nous nous sommes alors demandés quel serait le comportement, en présence d'acide polyphosphorique, de mélanges d'alcools aliphatiques et de quantités d'eau telles que l'alcoolyse ne soit pas complètement supprimée en faveur de l'hydrolyse, comme c'est le cas dans un milieu pauvre en alcool. Autrement dit si pour des quantités d'eau et d'alcool dans le rapport 1 : 1 ou voisines de ce rapport, il y a une alcoolyse appréciable.

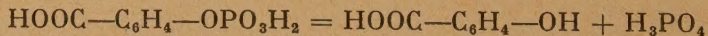
Parmi ces phénomènes simultanés d'alcoolyse et d'hydrolyse, le premier comporte évidemment la formation d'une fonction ester qui peut en principe s'hydrolyser ensuite. Toutefois, lors de l'alcoolyse d'un acide polyphosphorique, ce sont presque exclusivement des fonctions monoalcoylphosphoriques qui prennent naissance. Comme les acides monoalcoylphosphoriques sont hydrolysés avec une lenteur particulièrement grande, ce phénomène secondaire n'intervient pratiquement pas.

Si la formation d'acide alcoylphosphorique par réaction d'alcool primaire et d'acide polyphosphorique a été fréquemment démontrée, le comportement des alcools secondaires et tertiaires n'a guère été étudié. Nous avons voulu confirmer l'existence des esters phosphoriques de ces deux classes d'alcools, dans le cas où on les prépare par scission d'une fonction anhydride polyphosphorique par un corps comportant un groupe hydroxyle.

La seconde partie de nos travaux a été consacrée à l'étude de l'hydrolyse, en fonction du pH, d'un ester phosphorique aromatique, soit l'o-carboxyphénylphosphate ou acide salicylylphosphorique.

Nous avons choisi cet ester pour plusieurs raisons : il est facile à préparer et à obtenir à l'état pur. Son hydrolyse est relativement rapide, ce qui n'est pas toujours le cas chez les esters de l'acide phosphorique. Enfin on peut suivre la marche de son hydrolyse au moyen de l'analyse spectrophotométrique dans l'ultra-violet.

En effet, il y a formation, lors de l'hydrolyse de l'acide salicylylphosphorique, d'acide salicylique et d'acide phosphorique :



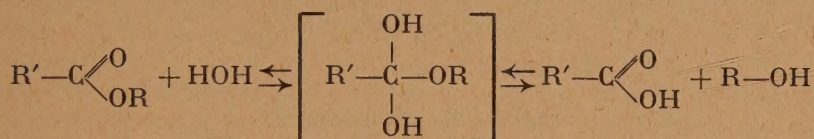
L'acide salicylylphosphorique et l'acide salicylique ont un spectre U.V.

dont les extinctions respectives à 300 m μ présentent une différence très grande (l'acide phosphorique ne montre aucune absorption dans cette région à la concentration à laquelle il se trouve).

$\epsilon =$	150	pour acide	salicylphosphorique.	C = 5.10 ⁻⁴ Mol.
$\epsilon =$	1620	»	» salicylique	» » »
$\epsilon =$	0	»	» phosphorique	» » »

Il suffit de suivre l'augmentation d'extinction à 300 m μ pour avoir un reflet exact de la marche de l'hydrolyse en fonction du temps.

On admet d'une manière générale que, dans l'estérification directe des acides carboxyliques et dans l'hydrolyse de leurs esters, le mécanisme suivant joue un rôle important :

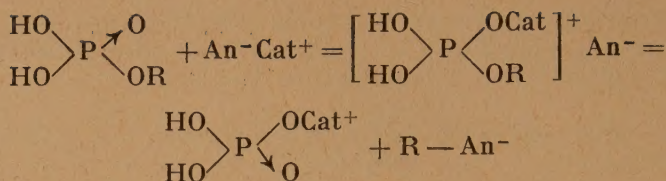


On constate selon l'équation ci-dessus qu'il se forme une combinaison d'addition intermédiaire, grâce à la faculté que possède l'atome de carbone de porter son nombre de coordination à 4, c'est-à-dire de pouvoir s'entourer de quatre atomes ou groupes d'atomes. En effet le carbone de la fonction carboxylique est non saturé coordinativement.

Dans la chimie du phosphore les recherches effectuées par E. Cherbuliez et ses collaborateurs ont abouti au résultat suivant : le phosphore est incapable, du moins on n'en a trouvé jusqu'ici aucun exemple, de porter son nombre de coordination vis-à-vis de l'oxygène à un chiffre supérieur à 4, c'est-à-dire de s'entourer de 5 atomes d'oxygène. Dès lors l'estérification ou l'hydrolyse qui nous intéressent plus spécialement ici, ne peuvent s'effectuer selon le mécanisme proposé pour les acides carboxyliques.

Nous en voulons pour preuve le fait que l'acide phosphorique ne s'estérifie en présence d'un alcool, qu'avec une extrême lenteur. Quant à l'hydrolyse des esters phosphoriques elle est de plus en plus difficile quand on passe des triesters aux monoesters. Les acides monoalcoylphosphoriques s'hydrolysent très difficilement en milieu acide et pratiquement pas en milieu alcalin. Nous ne nous étendrons pas plus longtemps sur ces constatations qui ont déjà fait l'objet de travaux antérieurs*. Il en ressort que pour la saponification des esters phosphoriques, il faut admettre un autre mécanisme que l'on peut schématiser d'une façon générale de la manière suivante :

* Thèse de doctorat de M. J.-P. LEBER : *L'Estérification de l'acide phosphorique et les transformations des esters en général*. Université de Genève, thèse n° 1166, 15 juillet 1950.



Où $\text{An}^- \text{Cat}^+$ symbolisent un électrolyte qui doit intervenir dans la saponification. Il y a donc d'abord formation d'un complexe intermédiaire qui se décompose ensuite. Si cette conception est exacte, la vitesse de l'hydrolyse doit être fonction, non seulement des concentrations respectives de l'eau et de l'ester à une température donnée, mais encore de la nature et de la concentration des autres ions présents. Par conséquent la vitesse d'hydrolyse d'un ester en présence d'un tampon doit être fonction de la nature et de la concentration dudit tampon.

Partie expérimentale

RELATIVE A LA PREMIÈRE PARTIE

EFFET INHIBITEUR DE L'EAU SUR L'ALCOOLYSE DES ESTERS PHOSPHORIQUES

PRÉPARATION DE L'ACIDE TRIPHOSPHORIQUE *

Après avoir mélangé 59,282 g. d'acide phosphorique (0,605 moles) et 21,496 g. d'anhydride phosphorique (0,151 moles), nous avons chauffé pendant deux jours à 125°C. Puis nous avons rajouté 12,7725 g. d'anhydride phosphorique (0,09 moles) et nous avons continué jusqu'à dissolution complète de l'anhydride.

Titrage de l'acide obtenu (rapporté à 0,1 g. d'acide poly-)** (NaOH N/10)

Mé. 11,76 cc. Th. 7,34 cc. Ag 1,73 cc.

Indice de polymérisation = 3,1

Mode opératoire.

Description des appareils. — Nous avons utilisé un thermostat à eau. La surface du liquide a été recouverte d'une couche d'huile de paraffine pour éviter l'évaporation.

La température est maintenue constante à l'aide d'un thermomètre à contact, branché en série sur le relais et le chauffe-bain. Par agitation convenable, nous avons favorisé la répartition de la chaleur fournie par

* *Hel. Chim. Acta* **36**, 1189 (1953).

** *Hel. Chim. Acta* **30**, 2028 (1947).

ce dernier. Nous donnerons ici comme exemple la relation d'une des expériences et les calculs qui nous ont permis l'établissement des pourcentages d'hydrolyse et d'alcoolyse.

Acide triphosphorique dans le système $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH}-2\text{H}_2\text{O})$

Il faut théoriquement 60 g. d'alcool et 36 g. d'eau. Pour des raisons de commodité nous nous sommes arrangés à ce que le mélange terminé contienne environ 0,1 g. d'acide triphosphorique par prise de 2 cm³, volume utilisé pour chaque titrage. Ainsi chacun d'eux consommera des quantités commodes de soude caustique décimale.

A cet effet, nous avons dissous 1,992 g. d'acide dans un mélange de 21,1936 g. d'alcool isopropylique et de 12,6879 g. d'eau. Nous avons ensuite rempli à l'aide d'une microburette de 3 cm³ des ampoules de verre. Les ampoules une fois scellées contenaient chacune 2 cm³ du mélange. L'erreur sur le remplissage était de 0,5%.

Tout calcul fait, chaque ampoule contenait 100,8 mg. d'acide. Les ampoules étaient placées ensuite dans le bain à la température de 65°C. Nous reproduisons ci-dessous le tableau des titrages effectués, au cours du temps, rapportés à 0,1 g. d'acide.

Tableau des titrages de la Réaction $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} - 2\text{H}_2\text{O} - \text{Acide Triphosphorique (NaOH N/10, Ag NO}_3 \text{ N}$

Temps de chauffe (heures)	Mé.	Th.	Ag
0	11,76	7,34	2,02
0.30	11,79	9,12	4,41
1.15	11,78	10,19	5,89
2.15	11,78	10,70	6,85
3.45	11,78	11,10	7,71
4.45	11,80	11,24	8,19
5.45	11,78	11,38	8,60
6.45	11,80	11,48	8,80
8.15	11,76	11,60	9,06
10.15	11,76	11,80	9,36
18.00	11,69	11,71	10,29
25.00	11,72	11,76	10,60
42.00	11,75	11,75	10,91
47.00	11,76	11,76	10,95

Calculs des pourcentages d'hydrolyse et d'alcoolyse.

Acidité début réaction	Acidité fin réaction	
Mé. 11,76 cc.	11,76 cc.	
Th. 7,34 cc.	11,76 cc.	34,47 cc.
Ag. 2,02 cc.	10,95 cc.	—21,12 cc.
21,12 cc.	34,47 cc.	13,35 cc. aug. acidité.

Augmentation de l'acidité théorique.

S'il y avait eu hydrolyse intégrale :

$$3 \cdot 11,76 \text{ cc.} - 21,12 \text{ cc.} = 14,16 \text{ cc. pour } 100\% \text{ d'hydrolyse}$$

S'il y avait eu alcoolyse intégrale :

$$14,16 \text{ cc.} : 2 = 7,08 \text{ cc. pour } 100\% \text{ d'alcoolyse}$$

Nous aurons donc :

$$7,08x + (1-x) \cdot 14,16 = 13,35$$

x étant la fraction des liaisons P—O—P alcoolysées, et $(1-x)$ représentant par conséquent la fraction hydrolysée.

$$x = \frac{0,81 \cdot 100}{7,08} = 11,4\% \text{ alcoolyse}$$

il y a donc : 11,4% alcoolyse et 88,6% hydrolyse.

Voici le tableau des résultats obtenus pour les alcools éthylique, n-propylique et iso-propylique avec différentes concentrations en H₂O.

Alcool	Rapport mol. eau / alc.	Hydrolyse %	Alcoolyse %	Rapport théor. * Hydr. / alc.	<u>alc. obs.</u> <u>alc. calc.</u>
Ethanol . .	$\frac{1}{4}$	19,0	81,0	20/80	1,00
Ethanol . .	$\frac{1}{2}$	45,3	54,7	33/67	0,82
Ethanol . .	1	64,1	35,0	50/50	0,72
Propanol . .	$\frac{1}{2}$	51,5	48,5	33/67	0,73
Propanol . .	1	73,5	26,5	50/50	0,53
Propanol . .	2	81,0	19,0	67/33	0,57
Isopropanol .	$\frac{1}{2}$	71,6	28,4	33/67	0,42
Isopropanol .	1	85,5	14,5	50/50	0,29
Isopropanol .	2	88,6	11,4	67/33	0,34

* Calculé pour le cas où les vitesses d'hydrolyse et d'alcoolyse étaient identiques et uniquement fonction de la concentration moléculaire de l'eau et de l'alcool et pour une concentration donnée de l'acide polyphosphorique.

PHOSPHORYLATION D'ALCOOLS SECONDAIRES ET TERTIAIRES

1. Alcool secondaire

PRÉPARATION ET IDENTIFICATION DE L'ESTER PRIMAIRE OBTENU PAR ACTION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE SUR L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

Nous avons d'abord fait de l'acide pyrophosphorique. En chauffant de l'anhydride et de l'acide phosphorique, selon les quantités stoechiométriques suivantes :



Par mélange de 58,8 g. d'acide phosphorique et 21,3 g. d'anhydride phosphorique, et chauffage pendant 18 h. à 85°C., nous avons obtenu un acide pyro- dont voici le titrage (NaOH N/10) :

Résultats rapportés à 0,1 g. d'acide poly-

Mé. 10,93 cc. Th. 10,42 cc. Ag 1,28 cc.

Préparation de l'ester.

Nous avons dissous 6,160 g. d'acide pyro- dans 63,115 g. d'alcool isopropylique, puis chauffé la solution dans un ballon, muni d'un réfrigérant, pendant 6 h. à 110°C.

Ensuite nous avons versé le mélange dans 400 cc. d'eau, neutralisé avec de la baryte aqueuse jusqu'au rouge à la PhPh. On filtre, puis on fait passer du CO₂ dans la solution de façon qu'elle devienne presque incolore (rose très pâle). On filtre encore une fois si c'est nécessaire. Nous avons effectué sur une prise du filtrat un titrage au calcium*, pour déceler la présence encore éventuelle d'acide pyrophosphorique, dont voici les résultats :

Mé	Ph.	Ag	Ca _{fr.}	Ca _{ch.}
10,76	10,90		7,50	7,60

Identification de l'ester, sous forme de son sel de Baryum.

Dosage du Baryum. — Par désagrégation à l'acide sulfurique.

Théor. : 49,8% de Baryum. Prat. : 51,4% de Baryum.

Dosage du phosphore par colorimétrie. — La méthode employée est fondée sur le fait que l'acide phosphomolybdique peut être réduit par une base faible organique en bleu de Molybdène.

P calculé : 11,25% P trouvé : 11,10%

* *Galenica* 11, 371 (novembre 1947).

2. Alcool tertiaire

ESSAI DE PRÉPARATION ET IDENTIFICATION DE L'ESTER PRIMAIRE OBTENU PAR ACTION DE L'ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE SUR UN ACIDE POLYPHOSPHORIQUE

Nous avons chauffé 41,959 g. d'acide triphosphorique avec 15,548 g. d'anhydride phosphorique 71 h. à 125°C.

Résultats rapportés à 0,1 g. d'acide poly-

Mé. 11,70 cc. Th. 5,40 cc. Ag 0,90 cc.

ESSAI I

Cet essai avait pour but de voir s'il y avait une différence dans le comportement de l'alcool éthylique et du triméthyl-carbinol avec l'acide tétraphosphorique.

Nous avons donc dissous 4,891 g. d'acide poly- dans EtOH de façon à obtenir un volume final de 100 cm³, et nous avons laissé ce mélange 70 h. à la température ordinaire.

Titrage après dissolution :

Prise à 6 cm ³ :	Mé. 32,80 cc.
	Th. 21,90 cc.
	Ag 2,10 cc.
	56,80 cc.

Titrage après 70 h. :

Prise 6 cm ³ :	Mé. 32,60 cc.
	Th. 32,50 cc.
	Ag 4,45 cc.
	69,55 cc.

On constate que le degré de polymérisation est tombé de 4,5 à 2. Autrement dit on atteint très facilement le stade pyro- sans chauffage. L'alcoolyse de l'acide pyro- à température ordinaire est tellement lente que nous avons refait ce même essai. Puis après 70 h. nous avons porté la température à 65°C. Il a fallu 48 h. pour obtenir une alcoolyse complète. Le même essai avec le propanol demande 96 h.

ESSAI II

Nous avons fait ensuite un essai d'estérification entre le triméthylcarbinol et l'acide tétraphos. Nous avons dissous 4,822 g. d'acide poly- dans du triméthylcarbinol, avec agitation à la main, de façon que le mélange terminé ait 100 cc. de volume total. Il a fallu 1 h. 30 pour dissoudre complètement l'acide. Un titrage après dissolution nous a donné les résultats suivants :

Prise 6 cm ³ :	Mé. 33,00 cc.
	Th. 32,60 »
	Ag 3,50 »
	69,10 cc.

Si l'on compare les résultats obtenus avec ceux de l'alcoolyse par

EtOH, on constate que la réaction est beaucoup plus rapide, puisque en 1 h. 30 on atteint le stade pyro-.

Essai de préparation du sel de Calcium de l'acide tert.-Butylphosphorique.

Nous avons dilué le mélange réactionnel avec 300 cc. d'eau, neutralisé avec du carbonate de Ca. (2 g.), puis avec de l'hydroxyde de Ca. pour terminer (PhPh.). Ramené au pH de la PhPh. nous avons filtré et évaporé à vide. Résidu : 86 mg.

Titrage du résidu :

(HCl, NaOH N/10)

I Mé. 8,8 cc.
PhPh. 0,7 cc.

II Mé. 0,7 cc.
PhPh. 0,8 cc.

Il y a donc très peu d'ester. Nous avons refait encore une fois la préparation du sel de Ca. mais nous n'avons de nouveau rien obtenu. Nous avons pensé alors que si l'on traitait le mélange réactionnel anhydre par CaCO_3 , peut-être l'ester serait-il plus stable sous forme de son sel de Ca., et que nous pourrions ainsi l'isoler. C'est le but de l'essai III.

ESSAI III

Nous avons dissous au bain-marie à $37^\circ\text{C}.$, 3,4515 g. d'acide tétra-phosphorique dans 95 cm³ de triméthylcarbinol.

Nous n'indiquons pas les résultats du titrage qui sont les mêmes que dans l'essai précédent.

Sel de Calcium.

Nous avons ajouté au milieu réactionnel anhydre 3 g. de CaCO_3 . (La première partie de la neutralisation, qui se fait au méthylorange, est très difficile à suivre car l'absorption de l'indicateur par CaCO_3 colore en rose). On termine la neutralisation à la PhPh. ; après avoir ramené au pH voulu par CO_2 , on filtre, on évapore à vide. On obtient un résidu de 169 mg. Il y a peut-être du carbonate de Ca. dans ce résidu, environ 76 mg. en se fondant sur la solubilité du carbonate. Il resterait donc 93 mg. d'ester. De toute façon le résidu est très faible (169 mg.), et même si ces 93 mg. sont réellement le sel de Ca. de l'ester, ce résultat est bien au-dessous de celui que l'on devrait théoriquement obtenir, c'est-à-dire 3,8 g. d'ester.

Il reste donc une possibilité : le sel de Ca. est peut-être insoluble dans l'eau. Il devrait donc se trouver dans le carbonate de Ca. en excès que l'on filtre après neutralisation. En chauffant ce dernier, si l'ester s'y trouve, on doit constater un dégagement de butylène.

ESSAI IV

On dissous 3,161 g. d'acide dans 97 cm³ de triméthylcarbinol à $37^\circ\text{C}.$ La préparation du sel de Ca. est la même que pour les autres essais. Le

précipité filtré et lavé avec un peu d'eau est séché jusqu'à poids constant dans le vide sur P_2O_5 .

Nous l'avons mis dans un ballon en connexion avec un cylindre renversé, rempli d'eau, et nous avons chauffé jusqu'à $220^\circ C$ pendant 1 h. Ensuite, nous avons laissé refroidir jusqu'à la température ordinaire. Le dégagement de butylène était nul. Il n'y a donc pas non plus d'ester dans le précipité de $CaCO_3$.

Calculs de la quantité théorique d'ester et de butylène.

Consommation de l'acide de départ :

$$\text{Mé. } 11,70 \text{ cc. } \quad 11,70 - \frac{6,30}{2} = 8,55 \text{ cc. } N/10 = 0,855 \text{ cc. } N. \text{ liaisons ester}$$

$$\text{Th. } 6,30 \text{ cc.}$$

$$\text{Ag } 0,90 \text{ cc. } \quad \frac{0,100 \text{ g.}}{3,161 \text{ g.}} = \frac{0,55 \text{ cc.}}{x} \quad x = 27 \text{ méq. liaisons ester}$$

$$\frac{27 \text{ méq.}}{1000} = \frac{y}{289 \text{ g.}} \quad y = 7,8 \text{ g. sel de Ba ester tertio-butylphosphorique}$$

$$\frac{27}{1000} = \frac{z}{25000 \text{ cc.}} \quad z = 675 \text{ cc. butylène}$$

Essai de dégagement de Butylène en présence de H_3PO_4 ou $H_4P_2O_7$

Ces essais ont été fait avec un appareil très simple. Il comprend une jaquette chauffante dont la température de $88^\circ C$. rigoureusement constante a été obtenue au moyen d'un azéotrope alcool propylique- H_2O . Une éprouvette surmontée d'un réfrigérant est reliée à un gazomètre. Le réfrigérant a pour but d'empêcher les vapeurs de triméthylcarbinol de venir se condenser dans le tube de dégagement.

Partie expérimentale.

Pour que la dilatation soit plus rapide et que l'on puisse obtenir plus exactement le début du dégagement dû au Butylène, on chauffe la jaquette jusqu'à l'ébullition de l'azéotrope. Puis on introduit l'éprouvette surmontée du tube à dégagement et du réfrigérant. On fait d'abord un essai à blanc (sans acide), pour savoir quel est le volume qui se dégage. On peut alors procéder aux mesures.

Résultats.

Nous avons fait des essais avec H_3PO_4 - triméthylcarbinol et $H_4P_2O_7$ -triméthylcarbinol. Toutes les réactions ont été effectuées en employant le pourcentage en volume sur 25 cm^3 de triméthylcarbinol. Ce qui signifie qu'au point de vue concentration moléculaire et pour des pourcentages égaux, il y a deux fois plus de molécules d'acide phosphorique que de molécules d'acide pyrophosphorique.

40% en H_3PO_4 $v=250$ cc/4,5 min. 20% en $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $v=250$ cc/190 min.
20% en H_3PO_4 $v=250$ cc/ 100 min. 5% en $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $v=250$ cc/720 min.
10% en H_3PO_4 $v=250$ cc/1800 min.
5% en H_3PO_4 $v= 0$

Conclusion de la première partie

Des résultats obtenus lors des essais d'alcoolyse en milieu aqueux, il ressort que celle-ci diminue avec des quantités d'eau croissante, ce qui était à prévoir. Mais elle n'est pas nulle pour des quantités d'eau et d'alcool dans le rapport 1 : 1 ou voisines de ce dernier. La proportion de l'alcoolyse décroît plus rapidement que la concentration molaire de l'alcool dans le mélange eau-alcool-acide.

On constate encore que pour une même concentration molaire de l'eau, l'alcoolyse devient plus faible quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, et même elle diminue dans une série homologue d'alcools avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone.

Nous avons pu isoler un sel de Baryum d'un ester phosphorique d'alcool secondaire par réaction de l'alcool sur un acide polyphosphorique.

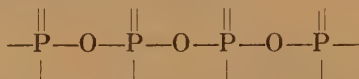
Il est connu qu'en chauffant des alcools tertiaires en présence d'un déshydratant ou d'acides ayant une action déshydratante, par exemple les acides phosphorique, sulfurique, il y a formation d'hydrocarbures non saturés. Dans le cas de l'acide sulfurique il est facile d'expliquer cette formation par l'intermédiaire d'un ester perdant ensuite une molécule d'acide sulfurique pour donner l'hydrocarbure non saturé. Si l'on étend ce raisonnement à l'acide phosphorique et à l'acide pyrophosphorique, on devrait donc pouvoir isoler un ester.

Cependant nous n'avons pas pu extraire comme nous l'avons déjà dit plus haut un ester des produits de réaction d'un acide polyphosphorique avec le triméthylcarbinol. Il faut supposer que ces esters sont instables, et se décomposent très rapidement dans le milieu dans lequel ils prennent naissance.

Si ces esters ne sont pas stables, nous pensons néanmoins qu'ils existent et nous avons tenté de le prouver de la manière suivante : si l'on compare le dégagement de butylène obtenu soit en présence pyro- ou d'acide ortho-, on constate que la vitesse de dégagement de butylène est beaucoup plus rapide à concentration égale des deux acides, dans le cas de l'acide pyro-. Si l'on répète ces expériences à différentes concentrations d'acide pyro- et ortho-, le dégagement de butylène se montre environ proportionnel à la 3^e ou 4^e puissance de la concentration de l'acide ortho- et proportionnel à la puissance simple de l'acide pyro-. Il est donc logique d'admettre que plusieurs molécules d'acide ortho- se condensent pour former des molécules d'acide polyphosphorique ou peut-être simplement d'acide pyro-. Ces molécules réagissent plus rapidement grâce au stade intermédiaire d'un ester, pour former du butylène. Ainsi serait expliqué du même coup l'action de l'acide phosphorique comme déshydratant.

Accessoirement nous avons constaté qu'à température ordinaire le degré de polymérisation tombe de 4 à 2 si l'on met en présence de l'éthanol et de l'acide tetraphosphorique, et que l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 est faible, et ne correspond pas à cette baisse de l'indice de polymérisation. Avec le triméthylcarbinol, il suffit de 1 h. 30 pour arriver au même résultat.

Enfin si l'on chauffe le mélange d'éthanol et d'acide tetraphosphorique après être arrivé au stade pyro-, il faut 48 h. à $65^\circ C$ pour obtenir l'ester monoethylphosphorique. Un essai avec le propanol dans les mêmes conditions demande 96 h. à $65^\circ C$. Ceci montre que quel que soit le mécanisme de scission des acides polyphosphoriques de degré supérieur à 3 (nous entendons par là qu'il y a possibilité de scission soit en commençant par le milieu ou aux extrémités de la chaîne



ce qu'il n'est pas possible ou difficile à déterminer, et que l'on ne peut qu'observer le résultat final) l'acide pyrophosphorique semble être le terme le plus stable de la série des acides polyphosphoriques.

Partie expérimentale

RELATIVE A LA DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE

DE HYDROLYSE DE L'O-CARBOXYPHENYL-PHOSPHATE

PRÉPARATION DE L'O-CARBOXYPHÉNYL-PHOSPHATE

Nous avons employé une méthode décrite par Brandenberger*. On mélange l'acide salicylique à un faible excès de PCl_5 . La réaction a lieu avec dégagement de chaleur. On distille le trichlorure obtenu. Ce dernier est dissous dans du benzène anhydre, introduit dans un ballon à col large muni d'un agitateur. On place le tout dans une enceinte saturée d'eau. Le benzène s'hydrate alors lentement, à mesure que le chlorure le déshydrate par son hydrolyse. Cette dernière se fait ainsi extrêmement lentement, car le benzène est très peu avide d'eau. Au bout de 3 jours, toujours sous agitation, la précipitation de l'acide salicylphosphorique a commencé, et s'est achevée en 8 jours. Le rendement est le même que celui obtenu par Brandenberger.

Après recristallisation : P.F. $146^\circ C$.

$C_7H_7O_6P$	calculé :	C 38,53 % ;	H 3,21 % ;	P 14,22 %
	trouvé :	C 38,37 % ;	H 3,02 % ;	P 14,17 %

* *Hel. Chim. Acta* 36, 904 (1953).

Spectre d'absorption dans l'eau : à $258 \text{ m}\mu = 360.$
à $279 \text{ m}\mu = 680.$

Hydrolyse du pH 0 à 14.

Le spectre U.V. de l'acide salicylique et celui de l'o-carboxyphenyl-phosphate présente une grande différence d'extinction à $300 \text{ m}\mu$.

En effet, elle est de 2100 pour l'acide salicylique
» » » 125 pour l'o-carboxyphenyl-phosphate.

Nous avons suivi l'hydrolyse de l'acide S.P. (nous mettrons dorénavant acide S. pour acide salicylique, et acide S.P. pour l'o-carboxyphenyl-phosphate), à $300 \text{ m}\mu$, par l'augmentation de l'extinction due à l'acide S. produit par hydrolyse.

Appareillage.

Il est le même que celui que nous avons employé pour l'étude de l'hydrolyse des acides polyphosphoriques.

Pour les lectures d'extinction, nous avons employé un spectrophotomètre Beckman à ultra-violet.

Tampons employés

pH	Tampons utilisés
0,10	HCl N
1,20	HCl—KCl
2,10	» »
2,97	Ac. citrique-citrate de Na
4,00	» »
5,10	» »
6,04	» »
7,07	K_2HPO_4 — KH_2PO_4
8,02	» »
9,05	Ac. borique-borate—KCl
10,05	» »
12,50	Na_2HPO_4 — Na_3PO_4
14,00	NaOH N

Tous nos tampons ont été vérifiés avec un appareil Metrohm d'une précision de $\pm 0,02$ unité pH.

Mode opératoire.

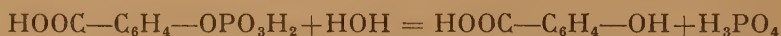
Nous avons travaillé à 37°C , pour tous les essais. Pour obtenir une plus grande précision, nous préparons chaque essai dans des ballons jaugés de 1 lit.

Voici comment nous avons procédé par exemple pour l'hydrolyse de l'acide S.P. au pH 7,07 : comme il est nécessaire d'aller le plus vite possible avant la mise en train de l'hydrolyse (l'hydrolyse de l'acide S.P. ayant suivant les pH une vitesse appréciable comme nous le verrons

plus loin, les solutions doivent être employées immédiatement afin que le point de départ de l'hydrolyse reste pratiquement le même pour tous les essais). On pèse d'abord une prise de 109 mg., soit $\frac{5}{10\,000}$ de mole, d'acide S.P. ce qui correspond à une extinction finale d'environ 1620. Puis on remplit avec de l'eau distillée (env. 800 cc.) un ballon jaugé de 1 lit., on y ajoute 80 cm³ de tampon (nous avons ajouté également 80 cm³ du tampon à tous les autres essais). On dissout ensuite rapidement la prise, et on complète exactement à 1 lit. On prélève ensuite 100 cc. de cette solution que l'on introduit dans un ballon jaugé, fermé hermétiquement. On plonge le tout dans le bain-marie pour suivre l'hydrolyse à 37°C. Les instants auxquels il est nécessaire de faire les lectures sont évidemment une question d'appréciation. L'hydrolyse est terminée lorsque la valeur des lectures n'augmente plus.

Calculs relatifs à l'établissement de la constante d'équilibre au pH 7,07.

La réaction à laquelle nous avons affaire est une réaction du premier ordre :



le grand excès d'eau que nous employons permettant de considérer la concentration de l'eau comme constante. L'équation est donc la suivante :

$$K = \frac{1}{t} \text{Log.} \frac{a}{a-x}$$

Comme il y a toujours une extinction de départ, nous avons transformé les extinctions lues au Beckman en % d'hydrolyse en posant :

$$\frac{x \cdot 100}{a} = \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_o) 100}{(\varepsilon_t - \varepsilon_o)} = \% \text{ hydrolyse}$$

ε_f = extinction finale
 ε_t = extinction au temps t.
 ε_o = extinction de départ
 a = $(\varepsilon_f - \varepsilon_o)$ f
 x = $(\varepsilon_t - \varepsilon_o)$ f

(Voir tableau ci-contre)

Pour des raisons pratiques, nous avons préféré trouver graphiquement la valeur de la constante d'hydrolyse. A cet effet, nous avons porté le lg ($\frac{a}{a-x}$) en ordonnées et le temps en abscisses. La tangente a donc la valeur de K. Nous représentons ici la droite obtenue dont la pente, c'est-à-dire $K = 11,00 \cdot 10^{-2}$. (Voir graphique I, page 18.)

Nous avons procédé de même pour tous les autres pH et nous donnons ci-dessous, la courbe de la variation de la constante d'hydrolyse en fonction du pH. (Voir graphique II, page 18.)

Tableau des résultats de l'Hydrolyse au pH 7,07 à 37°C.
de l'O-carboxyphenylphosphate

t chauffe heures	ε lue au Beckman	% hydrolyse	$\alpha-x$	$\lg \alpha/\alpha-x$	l/t	$K.10^{-2}$
0	50	0	0	0	0	
0.15	115	4,36	95,64	0,018	4,000	7,20
0.30	206	10,47	89,53	0,046	2,000	9,20
0.45	285	15,76	84,24	0,073	1,333	9,72
1.00	365	21,15	78,85	0,120	1,000	12,00
1.15	440	26,18	73,82	0,131	0,800	10,48
1.30	520	31,58	68,42	0,164	0,666	10,92
1.45	580	36,55	63,45	0,197	0,572	11,25
2.00	650	40,25	59,75	0,222	0,500	11,10
2.15	695	43,25	56,75	0,245	0,444	10,88
2.30	750	46,90	53,10	0,275	0,400	11,00
2.45	795	50,00	50,00	0,310	0,364	11,27
3.00	835	52,65	45,35	0,324	0,333	10,28
3.15	880	55,70	44,30	0,352	0,308	10,85
3.30	930	59,00	41,00	0,387	0,2855	11,10
3.45	980	62,35	37,65	0,422	0,267	11,27
4.00	1000	63,75	36,25	0,440	0,250	11,00
4.15	1045	66,75	33,25	0,480	0,235	11,28
4.45	1102	70,65	29,35	0,532	0,211	11,20
5.30	1183	76,00	23,00	0,638	0,182	11,60
6.00	1215	58,20	21,80	0,661	0,1668	11,03
6.30	1265	81,35	19,65	0,706	0,154	10,93
7.30	1335	86,25	13,75	0,861	0,133	11,37
9.30	1450	93,80	6,20	1,206	0,1052	11,47
10.30	1470	95,25	4,75	1,325	0,0952	12,62
23.45	1540	100,00	—	—	—	—

Vitesse d'Hydrolyse au pH2, observés avec divers tampons et diverses concentrations de tampon.

Nous avons préparé une série de tampons au pH2, en variant, d'une part, les acides employés et, d'autre part, les sels. On ne trouve guère dans les ouvrages que le tampon HCl—KCl pour obtenir le pH2. Il est cependant possible d'en préparer d'autres avec les acides sulfurique, phosphorique et bromhydrique, mais pas avec l'acide iodhydrique qui est trop instable.

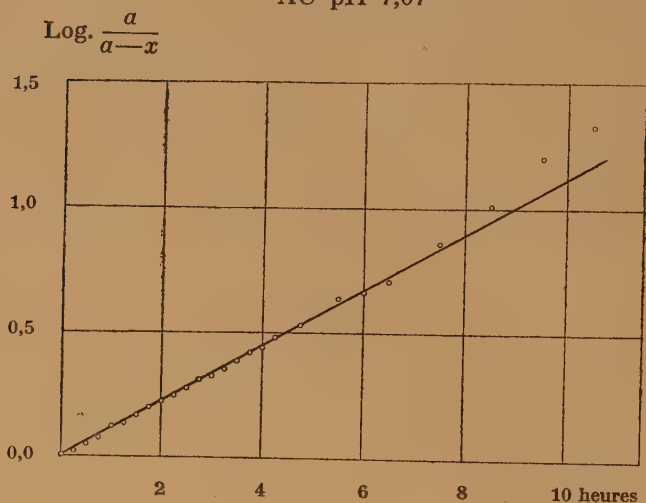
Comme sels nous avons employé les chlorures (Li, Na, Ca), des bromures, des sulfates, des phosphates (voir tableau).

D'une façon générale les pH de ces tampons sont stables, comme on peut s'en assurer en les mesurant avant et après chauffage des solutions.

Voici la liste des tampons employés :

GRAPHIQUE I

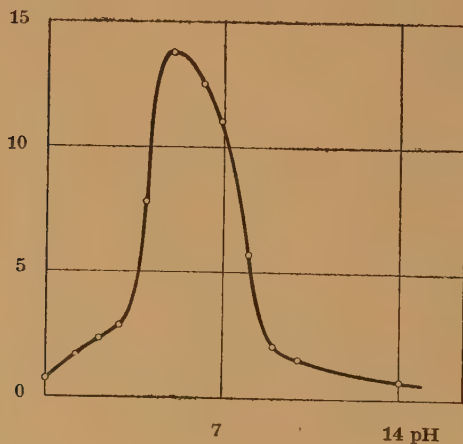
HYDROLYSE DE L'O-CARBOXYPHENYL-PHOSPHATE
AU pH 7,07



GRAPHIQUE II

HYDROLYSE DE L'O-CARBOXYPHENYL-PHOSPHATE
A 37°C EN FONCTION DU pH

K. 10⁻²



pH	Tampons employés
2,10	HCl—KCl
2,09	HCl—LiCl
2,08	HCl—NaCl
2,06	HCl—CaCl ₂
2,09	H ₃ PO ₄ —KH ₂ PO ₄
2,08	H ₃ PO ₄ —NaH ₂ PO ₄
2,06	HBr—NaBr
2,07	HBr—KBr

Tampons à l'acide chlorhydrique

Nous les avons fait d'après les indications de Clark qui donne un tampon HCl—KCl.

Pris 10,6 cc. HCl N/5, et 50 cc du sel N/5, dilués à 200 cc.

Tampons à l'acide sulfurique

Préparé de la même manière, mais il faut 19 cc. H₂SO₄ N/5 au lieu de 10,6 cc. On ajoute 50 cc. du sel N/5 et on complète à 200 cc.

Tampons à l'acide phosphorique.

Nous avons mélangé 100 cc. H₃PO₄ N/5 et 106 cc. NaH₂PO₄ · H₂O N/5. Ce qui nous a donné le pH voulu.

Tampons à l'acide bromhydrique.

Même préparation que pour l'acide chlorhydrique.
10,6 cc. acide, 50 cc. du sel, complété à 200 cc.

Solution tampon avec acide salicylphosphorique seul.

Par tâtonnements nous avons pu réaliser une solution de pH 2,07 en préparant une solution $\frac{8,17}{1000}$ M. d'acide salicylphosphorique. Le pH ne varie pas au cours de l'hydrolyse. Nous avons pu alors procéder aux lectures permettant d'établir la constante d'hydrolyse.

Nous avons effectué des hydrolyses avec ces différents tampons en concentration égale dans chacun des essais, et calculé les constantes de la même manière que pour l'hydrolyse à pH variable.

Voici les résultats obtenus.

Hydrolyse au pH2 avec des tampons de constituants différents

pH ± 0,02	Tampons utilisés	K.10 ⁻²	K.10 ⁻² Tampons 10x conc.	pH ± 0,02 pour 10x conc.
2,07	sans tampon	1,37		
2,08	H ₃ PO ₄ —NaH ₂ PO ₄	1,62	1,40	2,10
2,09	H ₃ PO ₄ —KH ₂ PO ₄	1,68		
2,08	H ₂ SO ₄ —Na ₂ SO ₄	2,08		
2,08	HCl—NaCl	2,22		
2,10	H ₂ SO ₄ —K ₂ SO ₄	2,24		
2,09	HCl—LiCl	2,26	1,45	2,09
2,10	HCl—KCl	2,32		
2,07	HBr—KBr	2,38		
2,06	HBr—NaBr	2,50		
2,06	HCl—CaCl ₂	2,56		

Conclusion de la deuxième partie

La courbe d'hydrolyse de l'acide salicylylphosphorique présente un maximum de vitesse au pH5 et un ralentissement très net de part et d'autre de ce maximum. Des résultats semblables ont déjà été observés dans les travaux de thèse de M. Desjobert, ils ne font que confirmer l'allure particulière de la courbe d'hydrolyse de certains dérivés aromatiques de l'acide phosphorique. Cependant il nous est possible d'apporter certains éclaircissements sur cette allure peu en accord avec les courbes habituelles d'hydrolyse.

L'hypothèse que nous avons formulée dans l'introduction relative à l'action des anions et des cations prenant part au complexe intermédiaire se trouve donc vérifiée par les résultats obtenus.

Il y a donc réellement, comme le montre le tableau des essais effectués au pH2, une action des constituants et de la concentration du tampon. L'un de ces essais surtout est intéressant. L'hydrolyse au pH2 de l'acide salicylylphosphorique seul. Il est possible, en effet, de préparer une solution de cet acide au pH2. Ce pH ne varie pratiquement pas au cours de l'expérience. La constante d'hydrolyse est inférieure à toutes les autres valeurs calculées. L'intérêt de cet essai est surtout frappant par le fait que la solution ne comporte aucun ion étranger. Il met en évidence l'action retardatrice des ions phosphoriques sur la vitesse d'hydrolyse, qui est déjà visible avec les tampons aux phosphates. Il existe, d'autre part, une certaine analogie entre les résultats obtenus et l'activité catalysatrice de certains ions (Li, Na, Ca). Enfin cela explique en partie l'allure compliquée de la courbe d'hydrolyse de l'acide S.P. en fonction du pH. Car il est évident que s'il peut se produire de pareilles variations de la vitesse d'hydrolyse à un même pH, cela pourrait changer considérablement l'allure de la courbe.

Ajoutons pour terminer qu'il serait intéressant d'effectuer d'autres essais avec des corps susceptibles de mettre en évidence cette action de la concentration et des ions des tampons. Nous savons qu'il existe déjà des anomalies de ce genre et dont les auteurs se sont bornés à constater simplement l'existence.
